

銅クロロフィリンナトリウム含有通草紙の 直流電気抵抗と湿度の関係*

北 川 啓**

(昭和55年4月30日受理)

A Study of Effects of Humidity on the Electric Resistance of *Tetrapanax papyrifer* Paper Hygrometers Containing Sodium Copper-Chlorophyllin

by Hiraku KITAGAWA

The author previously reported on a Sodium Copper-Chlorophyllin (NaCuCph) film hygrometer, which was prepared by spreading NaCuCph solution on frost-glass and drying it at room temperature. However this type of hygrometer has generally a low electric resistance in the range of relative humidity from 40% to 90%, and also has poor restorability, persistence and stability.

The humidity sensor with *Tetrapanax Papyrifer* paper used in this work was prepared by immersing *Tetrapanax papyrifer* paper 1 mm thick into 1.5 wt. % NaCuCph solution and drying it at room temperature. To measure the electric resistance of this sensor the paper was sandwiched with brass-meshes. This is a *Tetrapanax papyrifer* paper hygrometer. The electric resistance of this hygrometer was measured in the range of relative humidity from 40% to 90%.

This report represents that a *Tetrapanax papyrifer* paper hygrometer containing Sodium Copper-Chlorophyllin is useful to measure relative humidity, and improves the above described several weak points of Sodium Copper-Chlorophyllin film hygrometers.

1. ま え が き

薄膜能動素子の物理的特性は一般に再現性が悪く、かつ経年変化の大きいことが知られている。先に報告した感湿素子の相対湿度に対する電気的特性の結果^{1)~3)}では、銅クロロフィリンナトリウム (以下 NaCuCph, と略記する) の水溶液をガラス基板の上で乾燥して得られた膜に金属電極を真空蒸着して作成した膜状素子であるため応答は速いが、測定値のばらつきが多い、経年変化が大きい、湿度変化が速く広範囲にわたる場合の繰返し測定において素子の破損を生ずる、などの欠点を持っている。

* 電気四学会北海道支部大会講演 (昭和54年9月, 室蘭)

** 北見工業大学電子工学科

この研究は先の報告^{1)~5)}に示した研究目的“低価格の電気湿度計の開発”の継続研究として行なわれたものであり、前記の欠点を改善する好結果が得られたのでその結果を以下に報告する。

2. 試料の作成

NaCuCph の粉末を蒸留水に溶かして重量百分率 1.5% の水溶液を調製し、この水溶液に通草紙の切片 (12 mm × 17 mm) を 60 分浸漬してから取出して乾燥したものを Fig. 1 のように 100 メッシュの真ちゅう金網ではさみ被測定素子とした。通草紙は植物の蕊を薬品処理して作られた厚さ約 1 mm の紙であり、その顕微鏡観察による微細構造は、平均直径 10 μ 程度の穴を持つ海綿状の繊維である為^{6),7)}、分子構造が大きく複雑な NaCuCph は安定に支持されるものと考えられる。

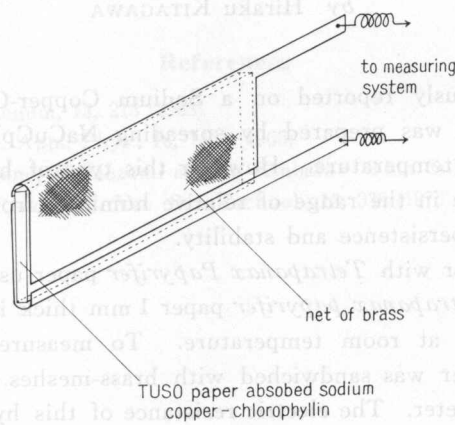


Fig. 1. Measuring element (*Tetrapanax Papyrifer* paper hygrometer).

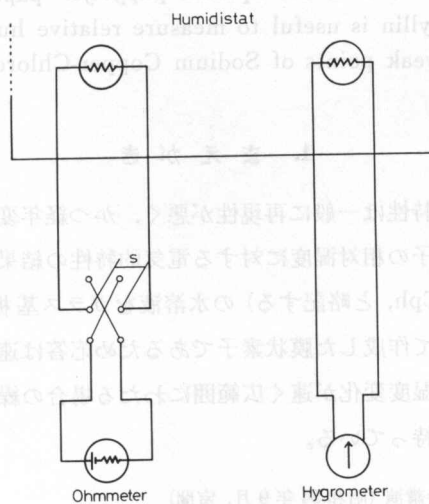


Fig. 2. Measuring system.

3. 装置および測定

被測定素子を恒湿槽に入れ、Fig. 2 の測定系において測定した。測定に用いた抵抗測定計は DIGITAL TESTER VOAC 707 (IWATSU ELECTRIC CO., LTD.) および、SANWA TESTER EM-300 であり、恒湿槽内の湿度監視には株式会社エース研究所製の湿度計 AY-II 型を用いた。

4. 実験結果

Fig. 3 は被測定素子 (試料 A) についての相対湿度に対する直流電気抵抗 (以下 H-R 特性と略記する) の関係を DIGITAL TESTER VOAC 707 を用い、Fig. 2 の測定系において切換スイッチを用いなくて連続 15 往復 (30 回)、測定を繰返した時の測定値を打点したものである。Fig. 3 の同一湿度に打点された点の縦の散らばりは電気抵抗の測定値のばらつきであり、横の散らばりは同一測定値の回数、即ち応答の再現性をあらわしたものである。Fig. 4 は Fig. 3 に用いた素子について引き続き更に 15 往復、測定を繰返した結果を Fig. 3 に加えたものである。Fig. 4 は Fig. 3 に比べ、同一湿度に対する縦の散らばり即ち抵抗値のばらつきはあまり変わらず、横の散らばり即ち再現性が相対的に著しく改善されていることが知られる。これは試料は測定回数を多くすると再現性がよくなり次第に安定していき、苛酷な湿度変化 (変化過程

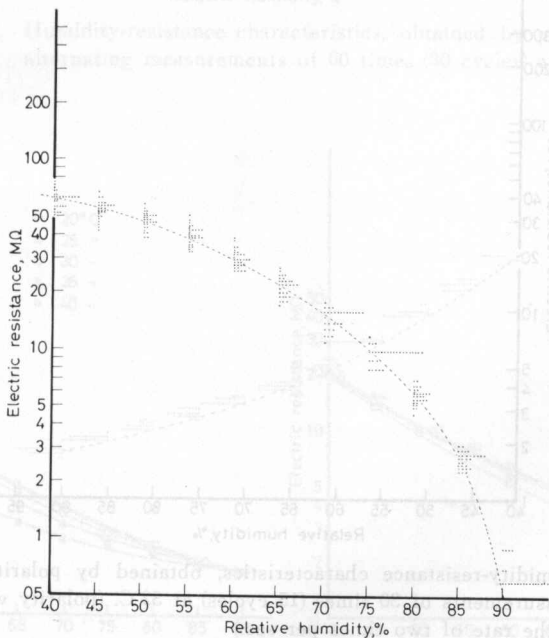


Fig. 3. Humidity-resistance characteristics, obtained by d.c. measurements of 30 times (15 cycles) at 30°C.

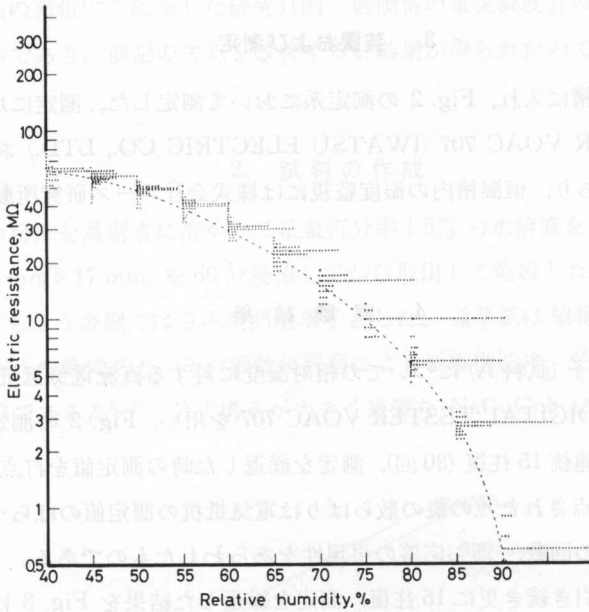


Fig. 4. Humidity-resistance characteristics, obtained by d.c. measurements of 60 times (30 cycles) at 30°C.

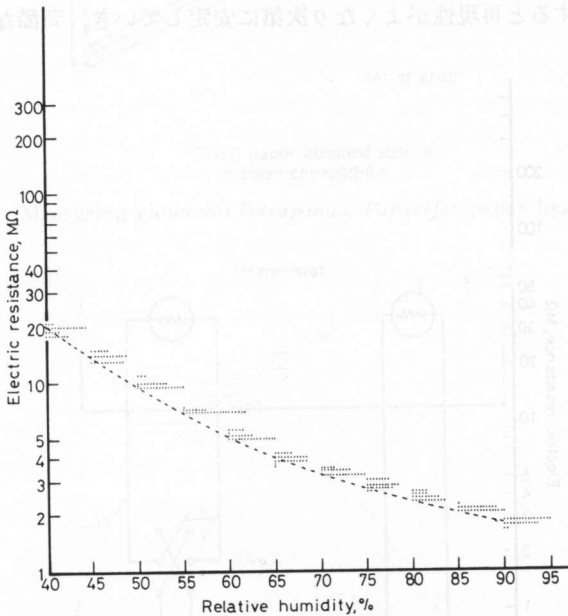


Fig. 5. Humidity-resistance characteristics, obtained by polarity alternating measurements of 30 times (15 cycles) at 32°C. (polarity was alternated at the rate of two times per sec.)

速い、広範囲にわたる、変化の繰返し回数が多いなど)にも十分堪えることを示すものであり、先の報告^{1)~3)}の問題点が改善されたものと考えられる。

Fig. 5 は試料 A と同一条件で作成した試料 (試料 B) についての H-R 特性を SANWA TESTER EM-300 を用い、Fig. 2 の測定系において切換スイッチ S を用い、毎秒 2~3 回の

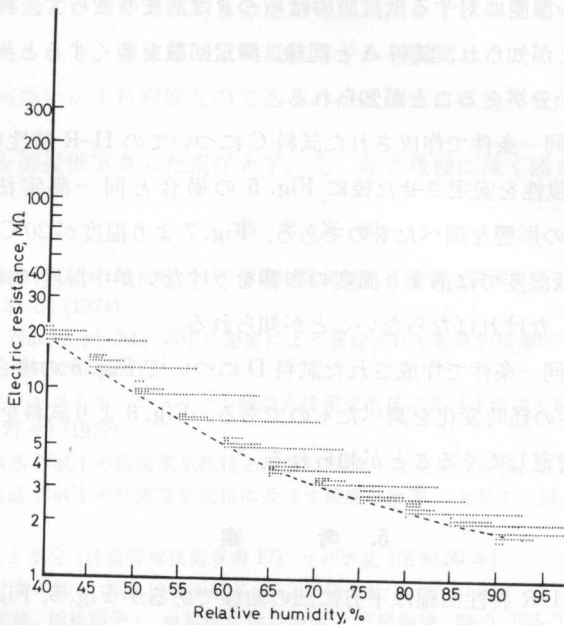


Fig. 6. Humidity-resistance characteristics, obtained by polarity alternating measurements of 60 times (30 cycles) at 32°C.

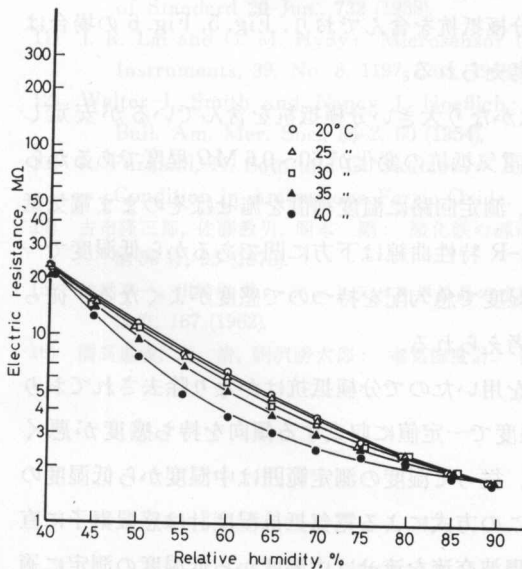


Fig. 7. Effects of temperature on the humidity-resistance characteristics.

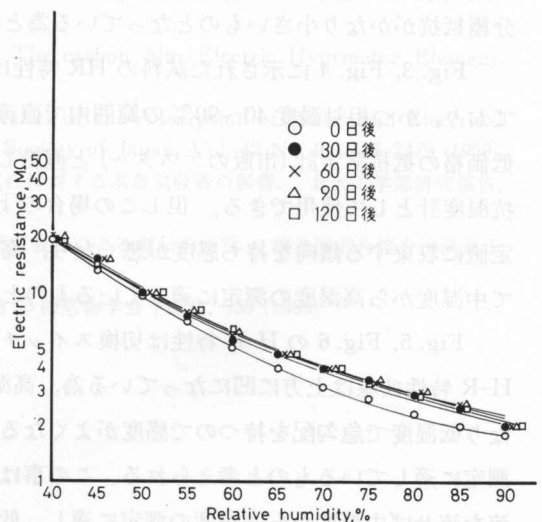


Fig. 8. Time lapse changes of humidity-resistance characteristics at 26°C.

割合で切換えながら連続 15 往復 (30 回), 測定を繰返した結果を打点したものであり, 縦の散らばりと横の散らばりは Fig. 3 の場合と同様の意味を持っている。Fig. 6 は Fig. 5 に用いた素子について引き続き更に 15 往復, 測定を繰返した結果を Fig. 5 に加えたもので打点の散らばりは Fig. 4 と同様の意味を持っている。Fig. 5 と Fig. 6 を比較すると, Fig. 3, Fig. 4 の比較の場合と同様, 同一湿度に対する抵抗値のばらつきはあまり変わらず, 再現性が相対的に著しく改善されていることが知られ, 試料 A と同様, 測定回数を多くすると再現性がよくなり苛酷な湿度変化に対して十分堪えることが知られる。

Fig. 7 は試料 A と同一条件で作成された試料 C についての H-R 特性を連続 30 往復 (60 回), 測定を繰返して再現性を安定させた後に Fig. 5 の場合と同一測定法によって得られる H-R 特性に及ぼす温度の影響を調べたものである。Fig. 7 より温度が $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲内において, 高湿度および低湿度ではあまり温度の影響をうけないが中湿度では温度の影響が大きいので何等かの保償をしなければならないことが知られる。

Fig. 8 は試料 A と同一条件で作成された試料 D について Fig. 5 の場合と同一測定法によって得られる H-R 特性の経時変化を調べたものである。Fig. 8 より試料を 30 日程度放置すると試料の H-R 特性が安定してくることが知られる。

5. 考 察

Fig. 3, Fig. 4 の H-R 特性曲線は下方に凹の曲線であるが Fig. 5, Fig. 6 の H-R 特性曲線は上方に凹の曲線である, また Fig. 5, Fig. 6 の抵抗値は Fig. 3, Fig. 4 に比べて全般的に小さく約 $1/3$ 程度になっている。これは試料の相違および測定計器の相違による影響も幾分考えられるが, Fig. 3, Fig. 4 の場合はかなり大きい分極抵抗を含んでおり, Fig. 5, Fig. 6 の場合は分極抵抗がかなり小さいものとなっている為と考えられる。

Fig. 3, Fig. 4 に示された試料の HR 特性はかなり大きい分極抵抗を含んでいるが安定しており, かつ相対湿度 $40\sim 90\%$ の範囲内で直流電気抵抗の変化が $60\sim 0.6\text{ M}\Omega$ 程度であるから低価格の抵抗測定計 (市販のテスター) と直結し, 測定回路に温度補償を施せばそのまま電気抵抗湿度計として使用できる。但しこの場合の H-R 特性曲線は下方に凹であるから低湿度で一定値に収束する傾向を持ち感度が悪くなり, 高湿度で急勾配を持つので感度がよくなる。従って中湿度から高湿度の測定に適しているものと考えられる。

Fig. 5, Fig. 6 の H-R 特性は切換スイッチを用いたので分極抵抗はかなり除去されており H-R 特性曲線は上方に凹になっている為, 高湿度で一定値に収束する傾向を持ち感度が悪くなり低湿度で急勾配を持つので感度がよくなる。従って湿度の測定範囲は中湿度から低湿度の測定に適しているものと考えられる。この事はこの方式による電気抵抗湿度計は感湿素子に直流を流せば中湿度から高湿度の測定に適し, 低周波交流を流せば中湿度から低湿度の測定に適する事であり, 測定電源の切換により 1 個の素子で低湿度から高湿度の広範囲にわたる測定が

可能であるという事である。

従来の感湿電気抵抗素子は一般に高抵抗であるが^{8)~16)}通草紙を用いたこの研究による感湿電気抵抗素子は比較的抵抗低であり、また Fig. 4, Fig. 6, Fig. 8 より先の報告において見られた、再現性、経時変化、苛酷な湿度変化に対する素子の破損などの問題点が改善された事が知られた。以上の結果よりこの方式による感湿電気抵抗素子は低価格の電気湿度計素子として実用化が可能と考えられる。膜状感湿電気抵抗素子から脱脚したこの方式による素子の応答は先の報告^{1)~5)}より稍遅いが1秒程度なので通常の湿度測定には特に支障はない。

終りに通草紙を御提供下さった東洋大学、芝 亀吉教授に深く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 北川 啓：感湿体としての酸化鉄(III)薄膜の電気抵抗と湿度の関係について。北見工大研報，第6巻，第1号，51-54 (1974).
- 2) 北川 啓：Au-NaCuCph-Me系中に湿度により誘起される電気的現象について。北見工大研報，第8巻，第2号，197-201 (1977).
- 3) 北川 啓：銅クロロフィリンナトリウム膜の直流電気抵抗に及ぼす湿度の影響。北見工大研報，第9巻，第1号，77-83 (1977).
- 4) 北川 啓：単結晶 NaCl の直流電気抵抗と湿度の関係。北見工大研報，第9巻，第1号，85-89 (1977).
- 5) 北川 啓：単結晶 NaCl の交流電気抵抗に及ぼす湿度の影響。北見工大研報，第10巻，第1号，131-136 (1978).
- 6) 芝 亀吉：湿度と水分(計量管理技術双書17)，コロナ社(昭和50年)。
- 7) 村越三千男，牧野富太郎：原色植物図鑑2，誠文堂新光社(昭和40年)。
- 8) 河崎 禎，養輪善藏，稲松照子：金属酸化物感湿体。応用物理，35-5，355-359 (1966)。
- 9) 清山哲郎，山添 昇，二田穂積：感湿・感ガス素子。電子科学，5月号，53-60 (1971)。
- 10) Francis W. Dunmore: an Electric Hygrometer and its Application to Radio Metrography of Standard 20-Jun., 732 (1938).
- 11) J. R. Lai and G. M. Hydy: Microsensor for Measuring Humidity, The Review of Scientific Instruments, 39, No. 8, 1197-1203 (1968).
- 12) Walter J. Smith and Nancy J. Hoeflich: The carbon film Electric Hygrometer Element. Bull. Am. Mer. Soc., 35-2, 60 (1954).
- 13) R. Furuichi, N. Sato and G. Okamoto: Kinetics of the Adsorption of Water and Electrical Condition in Amorphous Ferric Oxide. Society of Japan, Vol. 42 No. 9, 2475-2479 (1969).
- 14) 古市隆三郎，佐藤教男，岡本 剛：酸化鉄の導電性に対する水蒸気吸着の影響。北大工学部研究報告，第56号，95 (1970)。
- 15) 加納享一，川崎弘司：アントラセン単結晶の水蒸気吸着による電気的性質。第9回応物連合講演会予稿集，167 (1962)。
- 16) 橋高重義，岸 清，駒沢勝太郎：電気湿度計。第25回応物学会予稿集，355 (1964)。

2. 試料および実験方法

用いた試料は市販のベントナイトである。ベントナイトの主要成分はセロモリコナイトで

第24回 日本化学会年会予稿集(1970, 10月)にて一稿発表

北見工業大学，北見市